

04.10.2004

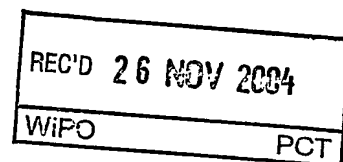
日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

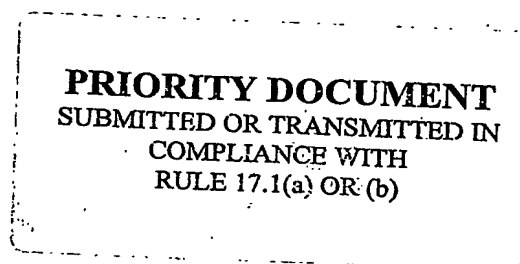
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2004年 8月12日

出 願 番 号
Application Number: 特願2004-235390
[ST. 10/C]: [JP2004-235390]



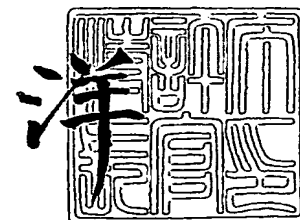
出 願 人
Applicant(s): 住友精化株式会社
国立大学法人東京工業大学



2004年11月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 195797
【提出日】 平成16年 8月12日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08G 73/06
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市緑区長津田町 4 2 5 9 国立大学法人東京工業大学内
 【氏名】 神原 貴樹
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市緑区長津田町 4 2 5 9 国立大学法人東京工業大学内
 【氏名】 山本 隆一
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県姫路市飾磨区入船町 1 番地 住友精化株式会社機能樹脂研究所内
 【氏名】 藤本 信貴
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号 住友精化株式会社大阪本社内
 【氏名】 北山 浩之
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県姫路市飾磨区入船町 1 番地 住友精化株式会社機能樹脂研究所内
 【氏名】 岡本 匡史
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県姫路市飾磨区入船町 1 番地 住友精化株式会社機能樹脂研究所内
 【氏名】 藤掛 正人
【特許出願人】
 【持分】 70/100
 【識別番号】 000195661
 【住所又は居所】 兵庫県加古郡播磨町宮西 3 4 6 番地の 1
 【氏名又は名称】 住友精化株式会社
【特許出願人】
 【持分】 30/100
 【識別番号】 304021417
 【住所又は居所】 東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号
 【氏名又は名称】 国立大学法人東京工業大学
【代理人】
 【識別番号】 100081422
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 田中 光雄
 【電話番号】 06-6949-1261
 【ファクシミリ番号】 06-6949-0361

【選任した代理人】

【識別番号】 100106231

【弁理士】

【氏名又は名称】 矢野 正樹

【電話番号】 06-6949-1261

【ファクシミリ番号】 06-6949-0361

【連絡先】 担当

【持分の割合】 70/100

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 204804

【納付金額】 11,200円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9701292

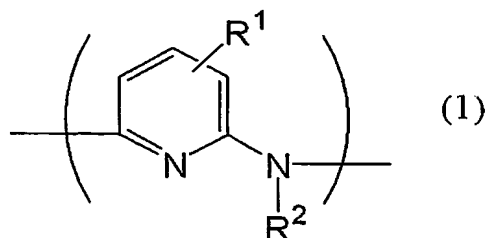
【包括委任状番号】 0410655

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

下記一般式 (1) ;

【化 1】



(式中、 R^1 は水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、カルバモイル基またはシアノ基を、 R^2 は置換基を有してもよいピリミジル基、置換基を有してもよいナフチル基または置換基を有してもよいキノリル基を示す。)
で表される繰り返し構造単位を有し、数平均分子量が 500～1000000 の範囲であるポリアミノピリジン類。

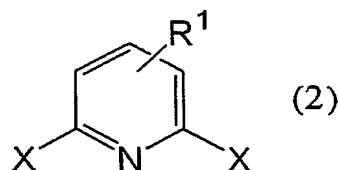
【請求項 2】

前記一般式 (1) において、 R^1 が水素原子であって、 R^2 がピリミジル基、ナフチル基またはキノリル基である請求項 1 に記載のポリアミノピリジン類。

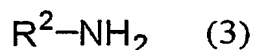
【請求項 3】

下記一般式 (2) ;

【化 2】

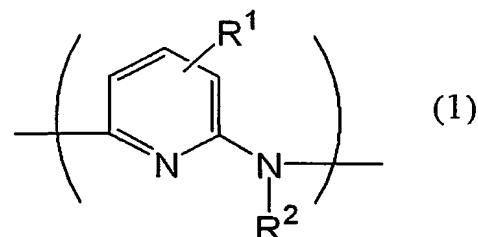


(式中、 R^1 は前記一般式 (1) と同様である。また、X はハロゲン原子を示す。)
で表される 2, 6-ジハロゲノピリジン類と下記一般式 (3) ;



(式中、 R^2 は前記一般式 (1) と同様である。)
で表される芳香族アミン化合物とを、パラジウム化合物およびホスフィン化合物を触媒とし、塩基の存在下、反応させることを特徴とする下記一般式 (1) ;

【化 3】



(式中、 R^1 は水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、カルバモイル基またはシアノ基を、 R^2 は置換基を有してもよいピリミジル基、置換基を有してもよいナフチル基または置換基を有してもよいキノリル基を示す。)
で表される繰り返し構造単位を有し、数平均分子量が 500～1000000 の範囲であるポリアミノピリジン類の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】ポリアミノピリジン類およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリアミノピリジン類およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、電池用活物質、高分子型有機エレクトロルミネッセンス材料等に用いられる新規なポリアミノピリジン類およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリアミノピリジン類は、コンデンサー、静電気防止剤、ICボード、電子ビームIC回路パターンニング等の導電機能を利用した用途、バッテリー、エレクトロルミネッセンス素子等の酸化還元機能を利用した用途、トランジスター、ダイオード、太陽電池等の電子デバイス機能を利用した用途、光伝導材料、高度光通信用素子（非線形光学素子）、光コンピューター等の光機能を利用した用途の他、電磁波シールド材、プラスチック磁石等に利用されている。

【0003】

このようなポリアミノピリジン類としては、例えば、アミノピリジン類を酸化重合して得られるポリアミノピリジン類が知られている（特許文献1参照）。

【0004】

しかしながら、アミノピリジン類を酸化重合して得られるポリアミノピリジン類は、ピリジン環が様々な位置で結合したポリマーであり、一部分岐していたり、架橋しているため、種々の溶媒への溶解性が低く、その用途が著しく制限されている。したがって、種々の溶媒への溶解性に優れた新規なポリアミノピリジン類の開発が望まれている。

【特許文献1】特開昭61-85440号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、種々の溶媒への溶解性に優れ、高分子型有機エレクトロルミネッセンス材料に好適に用いられる新規なポリアミノピリジン類およびその製造方法を提供することにある。

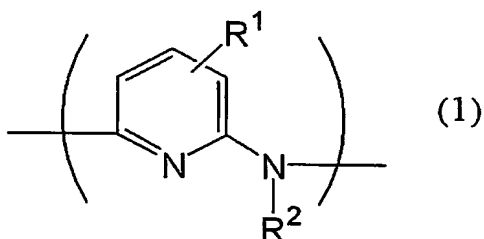
【課題を解決するための手段】

【0006】

すなわち、本発明は、下記一般式（1）；

【0007】

【化1】



【0008】

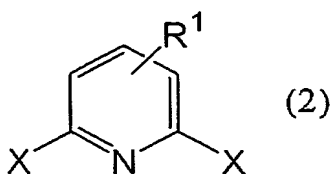
（式中、R¹ は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、カルバモイル基またはシアノ基を、R² は置換基を有してもよいピリミジル基、置換基を有してもよいナフチル基または置換基を有してもよいキノリル基を示す。）で表される繰り返し構造単位を有し、数平均分子量が500～1000000の範囲であるポリアミノピリジン類に関する。

【0009】

また、本発明は、下記一般式（2）；

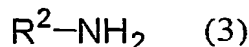
【0010】

【化2】



【0011】

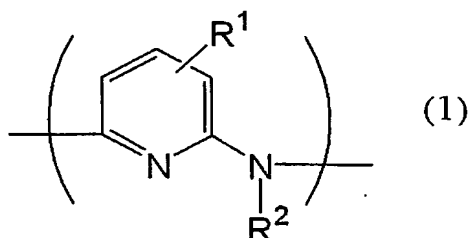
(式中、 R^1 は前記一般式 (1) と同様である。また、X はハロゲン原子を示す。)
で表される 2, 6-ジハロゲノピリジン類と下記一般式 (3) ;



(式中、 R^2 は前記一般式 (1) と同様である。)
で表される芳香族アミン化合物とを、パラジウム化合物およびホスフィン化合物を触媒とし、塩基の存在下、反応させることを特徴とする下記一般式 (1) ;

【0012】

【化3】



【0013】

(式中、 R^1 は水素原子、炭素数 1~10 のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、カルバモイル基またはシアノ基を、 R^2 は置換基を有してもよいピリミジル基、置換基を有してもよいナフチル基または置換基を有してもよいキノリル基を示す。)
で表される繰り返し構造単位を有し、数平均分子量が 500~1000000 の範囲であるポリアミノピリジン類の製造方法に関する。

【発明の効果】

【0014】

本発明によると、種々の溶媒への溶解性に優れ、高分子型有機エレクトロルミネッセンス材料に好適に用いられる新規なポリアミノピリジン類を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明のポリアミノピリジン類は、上記一般式 (1) で表される化合物である。

上記一般式 (1) において、 R^1 は水素原子、炭素数 1~10 のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、カルバモイル基またはシアノ基を、 R^2 は置換基を有してもよいピリミジル基、置換基を有してもよいナフチル基または置換基を有してもよいキノリル基を示す。

【0016】

炭素数 1~10 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基等が挙げられる。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。

【0017】

アルカノイル基としては、メタノイル基、エタノイル基等が挙げられる。

置換基を有してもよいピリミジル基としては、2-ピリミジル基、5-メチル-2-ピ

リミジル基、5-エチル-2-ピリミジル基、5-n-ヘキシル-2-ピリミジル基、5-n-オクチル-2-ピリミジル基、5-n-デシル-2-ピリミジル基、5-メトキシ-2-ピリミジル基、5-メタノイル-2-ピリミジル基、5-カルバモイル-2-ピリミジル基、5-シアノ-2-ピリミジル基等が挙げられる。

【0018】

置換基を有してもよいナフチル基としては、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-メチル-1-ナフチル基、2-エチル-1-ナフチル基、2-n-ヘキシル-1-ナフチル基、2-n-オクチル-1-ナフチル基、2-n-デシル-1-ナフチル基、3-メチル-1-ナフチル基、3-エチル-1-ナフチル基、3-n-ヘキシル-1-ナフチル基、3-n-オクチル-1-ナフチル基、3-n-デシル-1-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-エチル-1-ナフチル基、4-n-ヘキシル-1-ナフチル基、4-n-オクチル-1-ナフチル基、4-n-デシル-1-ナフチル基、5-メチル-1-ナフチル基、5-エチル-1-ナフチル基、5-n-ヘキシル-1-ナフチル基、5-n-オクチル-1-ナフチル基、5-n-デシル-1-ナフチル基、6-メチル-1-ナフチル基、6-エチル-1-ナフチル基、6-n-ヘキシル-1-ナフチル基、6-n-オクチル-1-ナフチル基、6-n-デシル-1-ナフチル基、7-メチル-1-ナフチル基、7-エチル-1-ナフチル基、7-n-ヘキシル-1-ナフチル基、7-n-オクチル-1-ナフチル基、7-n-デシル-1-ナフチル基、8-メチル-1-ナフチル基、8-エチル-1-ナフチル基、8-n-ヘキシル-1-ナフチル基、8-n-オクチル-1-ナフチル基、8-n-デシル-1-ナフチル基、1-メチル-2-ナフチル基、1-エチル-2-ナフチル基、1-n-ヘキシル-2-ナフチル基、1-n-オクチル-2-ナフチル基、1-n-デシル-2-ナフチル基、3-メチル-2-ナフチル基、3-エチル-2-ナフチル基、3-n-ヘキシル-2-ナフチル基、3-n-オクチル-2-ナフチル基、3-n-デシル-2-ナフチル基、4-メチル-2-ナフチル基、4-エチル-2-ナフチル基、4-n-ヘキシル-2-ナフチル基、4-n-オクチル-2-ナフチル基、4-n-デシル-2-ナフチル基、5-メチル-2-ナフチル基、5-エチル-2-ナフチル基、5-n-ヘキシル-2-ナフチル基、5-n-オクチル-2-ナフチル基、5-n-デシル-2-ナフチル基、6-メチル-2-ナフチル基、6-エチル-2-ナフチル基、6-n-ヘキシル-2-ナフチル基、6-n-オクチル-2-ナフチル基、6-n-デシル-2-ナフチル基、7-メチル-2-ナフチル基、7-エチル-2-ナフチル基、7-n-ヘキシル-2-ナフチル基、7-n-オクチル-2-ナフチル基、7-n-デシル-2-ナフチル基、8-メチル-2-ナフチル基、8-エチル-2-ナフチル基、8-n-ヘキシル-2-ナフチル基、8-n-オクチル-2-ナフチル基、8-n-デシル-2-ナフチル基、2-メトキシ-1-ナフチル基、2-メタノイル-1-ナフチル基、2-カルバモイル-1-ナフチル基、2-シアノ-1-ナフチル基、3-メトキシ-1-ナフチル基、3-メタノイル-1-ナフチル基、3-カルバモイル-1-ナフチル基、3-シアノ-1-ナフチル基、4-メトキシ-1-ナフチル基、4-メタノイル-1-ナフチル基、4-カルバモイル-1-ナフチル基、4-シアノ-1-ナフチル基、5-メトキシ-1-ナフチル基、5-メタノイル-1-ナフチル基、5-カルバモイル-1-ナフチル基、5-シアノ-1-ナフチル基、6-メトキシ-1-ナフチル基、6-メタノイル-1-ナフチル基、6-カルバモイル-1-ナフチル基、6-シアノ-1-ナフチル基、7-メトキシ-1-ナフチル基、7-メタノイル-1-ナフチル基、7-カルバモイル-1-ナフチル基、7-シアノ-1-ナフチル基、8-メトキシ-1-ナフチル基、8-メタノイル-1-ナフチル基、8-カルバモイル-1-ナフチル基、8-シアノ-1-ナフチル基、1-メトキシ-2-ナフチル基、1-メタノイル-2-ナフチル基、1-カルバモイル-2-ナフチル基、1-シアノ-2-ナフチル基、3-メトキシ-2-ナフチル基、3-メタノイル-2-ナフチル基、3-カルバモイル-2-ナフチル基、3-シアノ-2-ナフチル基、4-メトキシ-2-ナフチル基、4-メタノイル-2-ナフチル基、4-カルバモイル-2-ナフチル基、4-シアノ-2-ナフチル基、5-メトキシ-2-ナフチル基、5-メタノイル-2-ナフチル基、5-カルバモイル-2-ナフチル基、5-シ

アノ-2-ナフチル基、6-メトキシ-2-ナフチル基、6-メタノイル-2-ナフチル基、6-カルバモイル-2-ナフチル基、6-シアノ-2-ナフチル基、7-メトキシ-2-ナフチル基、7-メタノイル-2-ナフチル基、7-カルバモイル-2-ナフチル基、7-シアノ-2-ナフチル基、8-メトキシ-2-ナフチル基、8-メタノイル-2-ナフチル基、8-カルバモイル-2-ナフチル基、8-シアノ-2-ナフチル基等が挙げられる。

【0019】

置換基を有してもよいキノリル基としては、2-キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、3-メチル-2-キノリル基、3-エチル-2-キノリル基、3-n-ヘキシル-2-キノリル基、3-n-オクチル-2-キノリル基、3-n-デシル-2-キノリル基、4-メチル-2-キノリル基、4-エチル-2-キノリル基、4-n-ヘキシル-2-キノリル基、4-n-オクチル-2-キノリル基、4-n-デシル-2-キノリル基、5-メチル-2-キノリル基、5-エチル-2-キノリル基、5-n-ヘキシル-2-キノリル基、5-n-オクチル-2-キノリル基、5-n-デシル-2-キノリル基、6-メチル-2-キノリル基、6-エチル-2-キノリル基、6-n-ヘキシル-2-キノリル基、6-n-オクチル-2-キノリル基、6-n-デシル-2-キノリル基、7-メチル-2-キノリル基、7-エチル-2-キノリル基、7-n-ヘキシル-2-キノリル基、7-n-オクチル-2-キノリル基、7-n-デシル-2-キノリル基、8-メチル-2-キノリル基、8-エチル-2-キノリル基、8-n-ヘキシル-2-キノリル基、8-n-オクチル-2-キノリル基、8-n-デシル-2-キノリル基、2-メチル-3-キノリル基、2-エチル-3-キノリル基、2-n-ヘキシル-3-キノリル基、2-n-オクチル-3-キノリル基、2-n-デシル-3-キノリル基、4-メチル-3-キノリル基、4-エチル-3-キノリル基、4-n-ヘキシル-3-キノリル基、4-n-オクチル-3-キノリル基、4-n-デシル-3-キノリル基、5-メチル-3-キノリル基、5-エチル-3-キノリル基、5-n-ヘキシル-3-キノリル基、5-n-オクチル-3-キノリル基、5-n-デシル-3-キノリル基、6-メチル-3-キノリル基、6-エチル-3-キノリル基、6-n-ヘキシル-3-キノリル基、6-n-オクチル-3-キノリル基、6-n-デシル-3-キノリル基、7-メチル-3-キノリル基、7-エチル-3-キノリル基、7-n-ヘキシル-3-キノリル基、7-n-オクチル-3-キノリル基、7-n-デシル-3-キノリル基、8-メチル-3-キノリル基、8-エチル-3-キノリル基、8-n-ヘキシル-3-キノリル基、8-n-オクチル-3-キノリル基、8-n-デシル-3-キノリル基、2-メチル-4-キノリル基、2-エチル-4-キノリル基、2-n-ヘキシル-4-キノリル基、2-n-オクチル-4-キノリル基、2-n-デシル-4-キノリル基、3-メチル-4-キノリル基、3-エチル-4-キノリル基、3-n-ヘキシル-4-キノリル基、3-n-オクチル-4-キノリル基、3-n-デシル-4-キノリル基、5-メチル-4-キノリル基、5-エチル-4-キノリル基、5-n-ヘキシル-4-キノリル基、5-n-オクチル-4-キノリル基、5-n-デシル-4-キノリル基、6-メチル-4-キノリル基、6-エチル-4-キノリル基、6-n-ヘキシル-4-キノリル基、6-n-オクチル-4-キノリル基、6-n-デシル-4-キノリル基、7-メチル-4-キノリル基、7-エチル-4-キノリル基、7-n-ヘキシル-4-キノリル基、7-n-オクチル-4-キノリル基、7-n-デシル-4-キノリル基、8-メチル-4-キノリル基、8-エチル-4-キノリル基、8-n-ヘキシル-4-キノリル基、8-n-オクチル-4-キノリル基、8-n-デシル-4-キノリル基、3-メトキシ-2-キノリル基、3-メタノイル-2-キノリル基、3-カルバモイル-2-キノリル基、3-シアノ-2-キノリル基、4-メトキシ-2-キノリル基、4-メタノイル-2-キノリル基、4-カルバモイル-2-キノリル基、4-シアノ-2-キノリル基、5-メトキシ-2-キノリル基、5-メタノイル-2-キノリル基、5-カルバモイル-2-キノリル基、5-シアノ-2-キノリル基、6-メトキシ-2-キノリル基、6-メタノイル-2-キノリル基、6-カルバモイル-2-キノリル基、6-シアノ-

2-キノリル基、7-メトキシ-2-キノリル基、7-メタノイル-2-キノリル基、7-カルバモイル-2-キノリル基、7-シアノ-2-キノリル基、8-メトキシ-2-キノリル基、8-メタノイル-2-キノリル基、8-カルバモイル-2-キノリル基、8-シアノ-2-キノリル基、2-メトキシ-3-キノリル基、2-メタノイル-3-キノリル基、2-カルバモイル-3-キノリル基、2-シアノ-3-キノリル基、4-メトキシ-3-キノリル基、4-メタノイル-3-キノリル基、4-カルバモイル-3-キノリル基、4-シアノ-3-キノリル基、5-メトキシ-3-キノリル基、5-メタノイル-3-キノリル基、5-カルバモイル-3-キノリル基、5-シアノ-3-キノリル基、6-メトキシ-3-キノリル基、6-メタノイル-3-キノリル基、6-カルバモイル-3-キノリル基、6-シアノ-3-キノリル基、7-メトキシ-3-キノリル基、7-メタノイル-3-キノリル基、7-カルバモイル-3-キノリル基、7-シアノ-3-キノリル基、8-メトキシ-3-キノリル基、8-メタノイル-3-キノリル基、8-カルバモイル-3-キノリル基、8-シアノ-3-キノリル基、2-メトキシ-4-キノリル基、2-メタノイル-4-キノリル基、2-カルバモイル-4-キノリル基、2-シアノ-4-キノリル基、3-メトキシ-4-キノリル基、3-メタノイル-4-キノリル基、3-カルバモイル-4-キノリル基、3-シアノ-4-キノリル基、5-メトキシ-4-キノリル基、5-メタノイル-4-キノリル基、5-カルバモイル-4-キノリル基、5-シアノ-4-キノリル基、6-メトキシ-4-キノリル基、6-メタノイル-4-キノリル基、6-カルバモイル-4-キノリル基、6-シアノ-4-キノリル基、7-メトキシ-4-キノリル基、7-メタノイル-4-キノリル基、7-カルバモイル-4-キノリル基、7-シアノ-4-キノリル基、8-メトキシ-4-キノリル基、8-メタノイル-4-キノリル基、8-カルバモイル-4-キノリル基、8-シアノ-4-キノリル基等が挙げられる。

【0020】

本発明のポリアミノピリジン類の具体例としては、ポリ(2-(N-2-ピリミジル)アミノピリジン)、ポリ(2-(N-2-ピリミジル)アミノ-4-メチルピリジン)、ポリ(2-(N-2-ピリミジル)アミノ-4-エチルピリジン)、ポリ(2-(N-2-ピリミジル)アミノ-4-n-プロピルピリジン)、ポリ(2-(N-2-ピリミジル)アミノ-4-n-ブチルピリジン)、ポリ(2-(N-2-ピリミジル)アミノ-4-n-ヘキシルピリジン)、ポリ(2-(N-2-ピリミジル)アミノ-4-n-オクチルピリジン)、ポリ(2-(N-2-ピリミジル)アミノ-4-n-デシルピリジン)、ポリ(2-(N-1-ナフチル)アミノピリジン)、ポリ(2-(N-1-ナフチル)アミノ-4-メチルピリジン)、ポリ(2-(N-1-ナフチル)アミノ-4-n-ヘキシルピリジン)、ポリ(2-(N-2-ナフチル)アミノピリジン)、ポリ(2-(N-2-ナフチル)アミノ-4-メチルピリジン)、ポリ(2-(N-2-ナフチル)アミノ-4-n-ヘキシルピリジン)、ポリ(2-(N-3-ナフチル)アミノピリジン)、ポリ(2-(N-2-キノリル)アミノピリジン)、ポリ(2-(N-2-キノリル)アミノ-4-メチルピリジン)、ポリ(2-(N-2-キノリル)アミノ-4-n-ヘキシルピリジン)、ポリ(2-(N-3-キノリル)アミノピリジン)、ポリ(2-(N-3-キノリル)アミノ-4-メチルピリジン)、ポリ(2-(N-3-キノリル)アミノ-4-n-ヘキシルピリジン)、ポリ(2-(N-4-キノリル)アミノピリジン)、ポリ(2-(N-5-メチル-2-ピリミジル)アミノピリジン)、ポリ(2-(N-3-メチル-1-ナフチル)アミノピリジン)、ポリ(2-(N-2-メチル-3-キノリル)アミノピリジン)等が挙げられる。

【0021】

本発明のポリアミノピリジン類の数平均分子量は、500~1000000であり、好ましくは1000~100000である。ポリアミノピリジン類の数平均分子量が500未満の場合、得られた溶液をコーティングやキャストリングする際に成膜性が悪化するおそれがある。また、数平均分子量が1000000を超える場合、溶媒への溶解性が悪化するおそれがある。

【0022】

本発明のポリアミノピリジン類の製造方法としては、2, 6-ジハロゲノピリジン類と芳香族アミン化合物とを、パラジウム化合物およびホスフィン化合物を触媒とし、塩基の存在下、反応させる方法等が挙げられる。また、パラジウム化合物およびホスフィン化合物は、それらを含む混合触媒として反応に用いてもよい。

【0023】

前記2, 6-ジハロゲノピリジン類は、上記一般式(2)で表される化合物である。上記一般式(2)において、 R^1 は前記一般式(1)と同様である。また、Xはハロゲン原子を示す。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

【0024】

前記一般式(2)で表される2, 6-ジハロゲノピリジン類の具体例としては、2, 6-ジフルオロピリジン、2, 6-ジクロロピリジン、2, 6-ジブロモピリジン、2, 6-ジヨードピリジン、3-メチル-2, 6-ジクロロピリジン、4-メチル-2, 6-ジクロロピリジン、5-メチル-2, 6-ジクロロピリジン、3-エチル-2, 6-ジクロロピリジン、4-エチル-2, 6-ジクロロピリジン、5-エチル-2, 6-ジクロロピリジン、3-イソプロピル-2, 6-ジクロロピリジン、4-イソプロピル-2, 6-ジクロロピリジン、5-イソプロピル-2, 6-ジクロロピリジン、3-n-プロピル-2, 6-ジクロロピリジン、4-n-プロピル-2, 6-ジクロロピリジン、5-n-プロピル-2, 6-ジクロロピリジン、3-n-ブチル-2, 6-ジクロロピリジン、4-n-ブチル-2, 6-ジクロロピリジン、5-n-ブチル-2, 6-ジクロロピリジン、3-sec-ブチル-2, 6-ジクロロピリジン、4-sec-ブチル-2, 6-ジクロロピリジン、5-sec-ブチル-2, 6-ジクロロピリジン、3-tert-ブチル-2, 6-ジクロロピリジン、4-tert-ブチル-2, 6-ジクロロピリジン、5-tert-ブチル-2, 6-ジクロロピリジン、3-n-ペンチル-2, 6-ジクロロピリジン、4-n-ペンチル-2, 6-ジクロロピリジン、5-n-ペンチル-2, 6-ジクロロピリジン、3-イソペンチル-2, 6-ジクロロピリジン、4-イソペンチル-2, 6-ジクロロピリジン、5-イソペンチル-2, 6-ジクロロピリジン、3-ネオペンチル-2, 6-ジクロロピリジン、4-ネオペンチル-2, 6-ジクロロピリジン、5-ネオペンチル-2, 6-ジクロロピリジン、3-n-ヘキシル-2, 6-ジクロロピリジン、4-n-ヘキシル-2, 6-ジクロロピリジン、5-n-ヘキシル-2, 6-ジクロロピリジン、3-イソヘキシル-2, 6-ジクロロピリジン、4-イソヘキシル-2, 6-ジクロロピリジン、5-イソヘキシル-2, 6-ジクロロピリジン、3-n-オクチル-2, 6-ジクロロピリジン、4-n-オクチル-2, 6-ジクロロピリジン、5-n-オクチル-2, 6-ジクロロピリジン、3-n-デシル-2, 6-ジクロロピリジン、4-n-デシル-2, 6-ジクロロピリジン、5-n-デシル-2, 6-ジクロロピリジン、4-シアノ-2, 6-ジクロロピリジン、4-メトキシ-2, 6-ジクロロピリジン等が挙げられる。中でも、入手しやすく経済的である観点から2, 6-ジクロロピリジンおよび2, 6-ジブロモピリジンが好適に用いられる。

【0025】

一方、前記芳香族アミン化合物は、上記一般式(3)で表される化合物である。上記一般式(3)において、 R^2 は前記一般式(1)と同様である。

【0026】

前記一般式(3)で表される芳香族アミン化合物の具体例としては、2-アミノピリミジン、4-アミノピリミジン、5-アミノピリミジン、4-メチル-2-アミノピリミジン、4-エチル-2-アミノピリミジン、4-n-ヘキシル-2-アミノピリミジン、4-n-オクチル-2-アミノピリミジン、4-n-デシル-2-アミノピリミジン、5-メチル-2-アミノピリミジン、5-エチル-2-アミノピリミジン、5-n-ヘキシル-2-アミノピリミジン、5-n-オクチル-2-アミノピリミジン、5-n-デシル-

2-アミノピリミジン、4-メトキシ-2-アミノピリミジン、4-メタノイル-2-アミノピリミジン、4-カルバモイル-2-アミノピリミジン、4-シアノ-2-アミノピリミジン、5-メトキシ-2-アミノピリミジン、5-メタノイル-2-アミノピリミジン、5-カルバモイル-2-アミノピリミジン、5-シアノ-2-アミノピリミジン、1-アミノナフタレン、2-アミノナフタレン、2-メチル-1-アミノナフタレン、2-エチル-1-アミノナフタレン、2-n-ヘキシル-1-アミノナフタレン、2-n-オクチル-1-アミノナフタレン、2-n-デシル-1-アミノナフタレン、3-メチル-1-アミノナフタレン、3-エチル-1-アミノナフタレン、3-n-ヘキシル-1-アミノナフタレン、3-n-オクチル-1-アミノナフタレン、3-n-デシル-1-アミノナフタレン、4-メチル-1-アミノナフタレン、4-エチル-1-アミノナフタレン、4-n-ヘキシル-1-アミノナフタレン、4-n-オクチル-1-アミノナフタレン、4-n-デシル-1-アミノナフタレン、5-メチル-1-アミノナフタレン、5-エチル-1-アミノナフタレン、5-n-ヘキシル-1-アミノナフタレン、5-n-オクチル-1-アミノナフタレン、5-n-デシル-1-アミノナフタレン、6-メチル-1-アミノナフタレン、6-エチル-1-アミノナフタレン、6-n-ヘキシル-1-アミノナフタレン、6-n-オクチル-1-アミノナフタレン、6-n-デシル-1-アミノナフタレン、7-メチル-1-アミノナフタレン、7-エチル-1-アミノナフタレン、7-n-ヘキシル-1-アミノナフタレン、7-n-オクチル-1-アミノナフタレン、7-n-デシル-1-アミノナフタレン、8-メチル-1-アミノナフタレン、8-エチル-1-アミノナフタレン、8-n-ヘキシル-1-アミノナフタレン、8-n-オクチル-1-アミノナフタレン、8-n-デシル-1-アミノナフタレン、4-メトキシ-1-アミノナフタレン、4-メタノイル-1-アミノナフタレン、4-カルバモイル-1-アミノナフタレン、4-シアノ-1-アミノナフタレン、2-アミノ-1-キノリン、3-アミノ-1-キノリン、4-アミノ-1-キノリン、5-アミノ-1-キノリン、6-アミノ-1-キノリン、7-アミノ-1-キノリン、8-アミノ-1-キノリン、2-アミノ-3-メチル-1-キノリン、2-アミノ-3-エチル-1-キノリン、2-アミノ-3-n-ヘキシル-1-キノリン、2-アミノ-3-n-オクチル-1-キノリン、2-アミノ-3-n-デシル-1-キノリン等が挙げられる。中でも、入手しやすく経済的である観点から2-アミノピリミジン、1-アミノナフタレン、3-アミノキノリンが好適に用いられる。

【0027】

芳香族アミン化合物の使用量は、2, 6-ジハロゲノピリジン類1モルに対して0.5~1.5モル、好ましくは0.9~1.1モルであることが望ましい。芳香族アミン化合物の使用量が0.5モル未満の場合、反応が進行しにくくなるおそれがある。また、芳香族アミン化合物の使用量が1.5モルを超える場合、使用量に見合う効果がなく経済的でない。

【0028】

また、本発明で用いられるパラジウム化合物としては、例えば、ヘキサクロロパラジウム(IV)酸ナトリウム四水和物、ヘキサクロロパラジウム(IV)酸カリウム等の4価のパラジウム化合物；塩化パラジウム(II)、臭化パラジウム(II)、酢酸パラジウム(II)、パラジウムアセチルアセトナート(II)、ジクロロビス(ベンゾニトリル)パラジウム(II)、ジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム(II)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)、ジクロロビス(トリ-*o*-トリルホスフィン)パラジウム(II)、ジクロロテトラアンミンパラジウム(II)、ジクロロ(シクロオクター-1, 5-ジエン)パラジウム(II)、パラジウムトリフルオロアセテート(II)等の2価パラジウム化合物；トリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウム(0)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウムクロロホルム錯体(0)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)等の0価パラジウム化合物等が挙げられる。中でも、高い反応活性を有する観点から0価パラジウム化合物が好ましい。この中でも、トリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウム(0)が最も反応活性が高

く好適に用いられる。

【0029】

パラジウム化合物の使用量は、2, 6-ジハロゲノピリジン類に対して、パラジウム換算で0.01~20モル%、好ましくは0.02~5モル%であることが望ましい。パラジウム化合物の使用量が0.01モル%未満の場合、反応が進行しにくくなるおそれがある。また、パラジウム化合物の使用量が20モル%を超える場合、使用量に見合う効果がなく経済的でなくなるおそれがある。

【0030】

一方、本発明で用いられるホスフィン化合物としては、例えば、2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル、1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン、N, N'-ジメチル-1-[1', 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセニル]等の2座配位子としてのキレート能を有するホスフィン化合物が挙げられる。中でも、高い反応活性を有する観点から2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチルが好適に用いられる。

【0031】

ホスフィン化合物の使用量は、パラジウム化合物1モルに対して0.1~10モル、好ましくは0.5~5モルであることが望ましい。ホスフィン化合物の使用量が0.1モル未満の場合、反応が進行しにくくなるおそれがある。また、ホスフィン化合物の使用量が10モルを超える場合、使用量に見合う効果がなく経済的でない。

上記パラジウム化合物と上記ホスフィン化合物は、反応系にそれぞれ単独に加えても、予め錯体の形に調製して混合触媒として添加してもよい。

【0032】

本発明で用いられる塩基としては、例えば、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、リチウム-tert-ブトキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド等が挙げられる。なお、これら塩基は、アルカリ金属、水素化アルカリ金属および水酸化アルカリ金属とアルコールから調製して反応系に添加してもよい。

【0033】

塩基の使用量は、2, 6-ジハロゲノピリジン類1モルに対して、2モル以上、好ましくは2~10モルであることが望ましい。塩基の使用量が2モル未満の場合、収率が低下するおそれがある。

【0034】

本発明において、反応は不活性溶媒中で行われる。不活性溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒；アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホトリアミド等が挙げられる。中でも、溶媒のリサイクルが容易であることから、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒が好適に用いられる。

【0035】

反応温度は20~250℃、好ましくは50~150℃であることが望ましい。反応温度が20℃より低い場合、反応に長時間を要するおそれがある。また、反応温度が250℃より高い場合、副反応が起こり、収率が低下するおそれがある。反応時間は、反応温度により異なるが、通常1~20時間である。

【0036】

かくして得られたポリアミノピリジン類は、例えば、アンモニア水/メタノールの混合溶媒等を添加してポリアミノピリジン類を析出させ、ろ過、洗浄して触媒等を除去後、乾燥することにより単離することができる。

【実施例】

【0037】

以下に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定され

るものではない。なお、実施例で得られたポリアミノピリジン類の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（東ソー株式会社、商品名；HLC-8020）を用いて、LiBr（0.01mol/L）を含むN，N-ジメチルホルムアミド中30℃にて測定し、標準ポリスチレンを基準にして算出した。

【0038】**実施例1**

冷却管および温度計を備え付けた1L容の四つ口フラスコに、2，6-ジクロロピリジン12.83g（86.7ミリモル）、2-アミノピリミジン8.25g（86.7ミリモル）、トリス（ジベンジリデンアセトン）ニパラジウム（0）1.98g（2.16ミリモル）、2，2'-ビス（ジフェニルホスフィノ）-1，1'-ビナフチル4.05g（6.50ミリモル）、ナトリウム-tert-ブトキシド25.00g（260.1ミリモル）およびトルエン800mLを仕込んだ。次いで、窒素雰囲気下で100℃まで昇温し、100℃で8時間反応させた。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、反応液を28重量%アンモニア水/メタノール混合溶媒2L（容積比1/4）に添加して、析出物をろ別して粗ポリ（2-（N-2-ピリミジル）アミノピリジン）を得た。得られた粗ポリ（2-（N-2-ピリミジル）アミノピリジン）を28重量%アンモニア水/メタノール混合溶媒0.5L（容積比1/4）で洗浄し、さらにメタノールで洗浄した後、減圧乾燥して、茶褐色粉末のポリ（2-（N-2-ピリミジル）アミノピリジン）14.68gを得た（収率99.5%）。また、得られたポリ（2-（N-2-ピリミジル）アミノピリジン）の数平均分子量は4500であった。

【0039】

得られたポリ（2-（N-2-ピリミジル）アミノピリジン）は、下記の物性を有することから同定することができた。

IR（KBr）：3400、1422、1149、878、776、701（ cm^{-1} ）

【0040】**実施例2**

冷却管および温度計を備え付けた1L容の四つ口フラスコに、2，6-ジクロロピリジン12.83g（86.7ミリモル）、1-アミノナフタレン12.42g（86.7ミリモル）、トリス（ジベンジリデンアセトン）ニパラジウム（0）1.98g（2.16ミリモル）、2，2'-ビス（ジフェニルホスフィノ）-1，1'-ビナフチル4.05g（6.50ミリモル）、ナトリウム-tert-ブトキシド25.00g（260.1ミリモル）およびトルエン800mLを仕込んだ。次いで、窒素雰囲気下で100℃まで昇温し、100℃で8時間反応させた。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、反応液を28重量%アンモニア水/メタノール混合溶媒2L（容積比1/4）に添加して、析出物をろ別して粗ポリ（2-（N-1-ナフチル）アミノピリジン）を得た。得られた粗ポリ（2-（N-1-ナフチル）アミノピリジン）を28重量%アンモニア水/メタノール混合溶媒0.5L（容積比1/4）で洗浄し、さらにメタノールで洗浄した後、減圧乾燥して、茶褐色粉末のポリ（2-（N-1-ナフチル）アミノピリジン）17.22gを得た（収率91.0%）。また、得られたポリ（2-（N-1-ナフチル）アミノピリジン）の数平均分子量は5500であった。

【0041】

得られたポリ（2-（N-1-ナフチル）アミノピリジン）は、下記の物性を有することから同定することができた。

IR（KBr）：3400、1573、1502、1417、1291、1248、1151、774、720（ cm^{-1} ）

【0042】**実施例3**

冷却管および温度計を備え付けた1L容の四つ口フラスコに、2，6-ジクロロピリジン12.83g（86.7ミリモル）、3-アミノキノリン12.50g（86.7ミリモル）、トリス（ジベンジリデンアセトン）ニパラジウム（0）1.98g（2.16ミ

リモル)、2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル4.05 g (6.50ミリモル)、ナトリウム-tert-ブトキシド25.00 g (260.1ミリモル)およびトルエン800 mLを仕込んだ。次いで、窒素雰囲気下で100℃まで昇温し、100℃で8時間反応させた。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、反応液を28重量%アンモニア水/メタノール混合溶媒2 L (容積比1/4)に添加して、析出物をろ別して粗ポリ(2-(N-3-キノリル)アミノピリジン)を得た。得られた粗ポリ(2-(N-3-キノリル)アミノピリジン)を28重量%アンモニア水/メタノール混合溶媒0.5 L (容積比1/4)で洗浄し、さらにメタノールで洗浄した後、減圧乾燥して、茶褐色粉末のポリ(2-(N-3-キノリル)アミノピリジン)10.26 gを得た(収率54.0%)。また、得られたポリ(2-(N-3-キノリル)アミノピリジン)の数平均分子量は5400であった。

【0043】

得られたポリ(2-(N-3-キノリル)アミノピリジン)は、下記の物性を有することから同定することができた。

IR (KBr): 3400、1573、1500、1417、1292、1248、1151、774、720 (cm^{-1})

【0044】

評価

実施例で得られたポリアミノピリジン類の各種溶媒に対する溶解性を評価した。テトラヒドロフラン、N, N-ジメチルホルムアミド、トルエンおよびメタノールにそれぞれ樹脂濃度が1重量%となるように溶解し、溶液の状態を目視で観察した。なお、完全に溶解する場合を○、不完全にする場合を△、全く溶解しない場合を×と評価した。結果を表1に示した。

【0045】

また、実施例で得られたポリアミノピリジン類の電子の最高被占軌道(HOMO)のエネルギー準位、電子の最低空軌道(LUMO)のエネルギー準位およびエネルギー準位の差(バンドギャップエネルギー)を、サイクリックボルタンメトリー(CV)法により測定した。具体的には、ポリアミノピリジン類のDMF溶液を白金電極上にキャストし、80℃、1時間減圧乾燥して溶媒を除去し、電極上にフィルムを形成させた。この電極を用いて、電気化学アナライザー(BAS株式会社、商品名 ALSモデル600B電気化学アナライザー)により、アセトニトリル中、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートを経験基質とし(0.1 mol/L)、参照電極をAg/Ag⁺として、走査速度50 mV/s、25℃にてCV曲線を測定し、その酸化電位および還元電位より算出した。結果を表2に示す。

【0046】

【表1】

	溶媒			
	テトラヒドロフラン	N, N-ジメチルホルムアミド	トルエン	メタノール
実施例 1	△	△	△	○
実施例 2	○	○	○	×
実施例 3	○	○	○	×

【0047】

【表 2】

	HOMO [eV]	LUMO [eV]	バンドギャップ エネルギー [eV]
実施例 1	5.2	2.7	2.5
実施例 2	5.3	2.8	2.5
実施例 3	5.5	2.6	2.9

【0048】

表 1 より、実施例 1～3 で得られたポリアミノピリジン類は、種々の溶媒に溶解することがわかる。表 2 より、実施例 1～3 で得られたポリアミノピリジン類は、高分子型有機エレクトロルミネッセンス材料に好適なエネルギー準位を有していることがわかる。

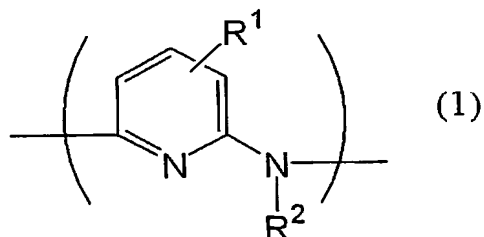
【書類名】要約書

【要約】

【課題】 種々の溶媒への溶解性に優れ、高分子型有機エレクトロルミネッセンス材料に好適に用いられる新規なポリアミノピリジン類およびその製造方法の提供。

【解決手段】 一般式 (1) ;

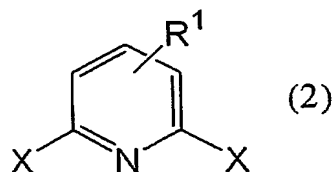
【化 1】



(式中、 R^1 は水素原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、カルバモイル基またはシアノ基を、 R^2 は置換基を有してもよいピリミジル基、置換基を有してもよいナフチル基または置換基を有してもよいキノリル基を示す。)

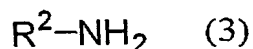
で表される繰り返し構造単位を有し、数平均分子量が 500 ~ 1000000 の範囲であるポリアミノピリジン類。一般式 (2) ;

【化 2】



(式中、 R^1 は前記一般式 (1) と同様である。また、X はハロゲン原子を示す。)

で表される 2, 6-ジハロゲノピリジン類と下記一般式 (3) ;



(式中、 R^2 は前記一般式 (1) と同様である。)

で表される芳香族アミン化合物とを、パラジウム化合物およびホスフィン化合物を触媒とし、塩基の存在下、反応させることを特徴とする前記一般式 (1) で表される繰り返し構造単位を有し、数平均分子量が 500 ~ 1000000 の範囲であるポリアミノピリジン類の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 2 3 5 3 9 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 1 9 5 6 6 1]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 1 日

[変更理由] 新規登録

住 所 兵庫県加古郡播磨町宮西 3 4 6 番地の 1

氏 名 住友精化株式会社

特願 2004-235390

出願人履歴情報

識別番号

[304021417]

1. 変更年月日

2004年 4月 9日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都目黒区大岡山2丁目12番1号

氏 名

国立大学法人東京工業大学

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.